



KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020040011381 A

(43)Date of publication of application: 05.02.2004

(21)Application number: 1020030052242

(22)Date of filing: 29.07.2003

(71)Applicant:

DAINICHISEIKA COLOR
& CHEMICALS MFG
CO., LTD.

(72)Inventor:

NAKAMURA MICHEI
YOSHIKAWA SACHIO
TAKIZAWA MINORU
FUJITA TOSHIYASU
DOI SEIJI
KIHARA NOBUHIRO

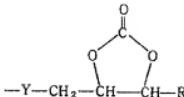
(51)Int. Cl

H01M 10 /40

(54) ELECTROLYTE COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided is an electrolyte composition for batteries or electric double layer capacitors, which can be industrially produced with ease and in safe and have ion conductivity close to those of organic-solvent-based electrolytes. CONSTITUTION: The electrolyte composition comprises (A) a polymer component and/or (B) an oligomer component, and (C) an electrolyte component. Particularly, the polymer component (A) is (A-1) a (co)polymer containing at least one cyclocarbonate group of the formula (1), obtained by reacting carbon dioxide with a (co)polymer, which contains at least one epoxy group, and/or (A-2) a (co)polymer obtained by (co)polymerizing a monomer containing at least one cyclocarbonate group of the formula (1), which is obtained by reacting carbon dioxide with a monomer containing at least one epoxy group. The oligomer component (B) is an oligomer containing two or more cyclocarbonate groups of the formula (1), obtained by reacting carbon dioxide with an oligomer, which contains two or more epoxy groups in a molecule. In the formula (1), Y represents a connecting group to the backbone of the corresponding (co)polymer (A-1) or (A-2), and R represents a hydrogen atom or an alkyl group having 1 to 3 carbon atoms.



copyright KIPO 2004

Legal Status

Date of request for an examination (20050804)

Notification date of refusal decision (00000000)

Final disposal of an application (application)

Date of final disposal of an application (00000000)

Patent registration number ()

Date of registration (00000000)

Number of opposition against the grant of a patent ()

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Number of trial against decision to refuse ()

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51). Int. Cl.⁷
H01M 10/40

(11) 공개번호
(43) 공개일자

10-2004-0011381
2004년02월05일

(21) 출원번호
(22) 출원일자

10-2003-0052242
2003년07월29일

(30) 우선권주장	JP-P-2002-00221903	2002년07월30일	일본(JP)
(71) 출원인	다이치 세이카 고교 가부시키가이샤 일本国 도쿄도 죠오쿠 나촌바시 바쿠로초 1초메 7반 6고		
(72) 발명자	나카무라미치에이 일本国 도쿄도 죠오쿠니혼바시 바쿠로초 1초메 7반 6고 다이치세이카 고교 가부시 키가이샤 요시카와사치오 일本国 도쿄도 죠오쿠니혼바시 바쿠로초 1초메 7반 6고 다이치세이카 고교 가부시 키가이샤 다카와미노루 일本国 도쿄도 죠오쿠니혼바시 바쿠로초 1초메 7반 6고 다이치세이카 고교 가부시 키가이샤 후지타도시야스 일本国 도쿄도 죠오쿠니혼바시 바쿠로초 1초메 7반 6고 다이치세이카 고교 가부시 키가이샤 도이세이지 일本国 도쿄도 죠오쿠니혼바시 바쿠로초 1초메 7반 6고 다이치세이카 고교 가부시 키가이샤 기하라노부히로 일本国 오사카 후사카이시 오노시 바초 23후다이 타쿠사 3-74		
(74) 대리인	장일우		
	홍기천		

식사첨구 : 없음

(54) 전해질조성을

요약

공업적으로 용이하고 또한 안전히 제조할 수 있고, 또한 유기용체계전해질에 가까운 이온전도성을 갖는 고분자이온 전도매체 및 / 또는 울리고머이온 전도매체.

이온전도매체로서, 고리형상 카보네이트기를 함유하는 (공)중합체 또는 울리고머를 사용한다.

명세서)

만명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은, 전지 혹은 전기 2종중 캐페시터(이하 단순히 '캐페시터'라고 하는 경우가 있다)용 전해질조성물, 해당 조성물을 이루어지는 막, 그것들을 사용한 전지 혹은 캐페시터, 상기 조성물의 이온전도매체로서 사용하는 (공)중합체 또는 울리고머의 제조방법, 및 해당 방법에 의해 제조된 (공)중합체 또는 울리고머에 관한 것이다.

근년 정보기술(IT)의 발전에 따라, 전자기기의 소형화 및 경량화가 눈부시게 발전하고, 특히 노트북형 피스널 컴퓨터나 피스널 디지털 어시스턴트(휴대정보달단)의 보급이나, 시계, 휴대 라디오, 휴대카셋플레이어, 휴대콤팩트디스크 플레이어, 비디오카메라, 휴대전화, 디지털카메라 등의 휴대기기류의 수요가 확대되고 있다.

이들 전자기기류의 소형화 및 고성능화에 맞워서, 전원으로서 사용되는 리튬이온 2차전지에 있어서도, 박형화, 경량화, 소형화 및 고성능화가 요구되고 있다. 상기 전지는 관위부피당의 에너지밀도가 높고, 전압이 높은 것 이외에도, 전지의 중량이 다른 전지에 비하여 가볍기 때문에, 휴대용 전자기기의 소형화 경량화 및 장시간의 사용에 바탕을 갖는다. 또한, 상기 전지는, 에너지밀도 및 충전밀도도 가장 높고, 소형화가 가능하기 때문에, 니켈수소전지와 동시에, 하이브리드차나 전기자동차에 구동전지로서 탑재하는 시도가 이루어지고 있다.

종래의 리튬이온 2차전지는, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트등의 유기용제를 이온전도매체로서 사용했었지만, 경량화, 박형화 및 안전성의 향상을 위해 폴리에틸렌옥사다, 폴리아크릴로니트릴, 폴리불화올레핀 등을 이온전도매체로서 사용한 고분자 리튬이온 2차전지가 개발되고 있다.

그러나, 이들 고분자이온전도매체를 사용한 전지는, 경량화, 박형화 및 안전성의 향상이라는 면에서는 대단히 효과적이지만, 유기용제를 이온전도매체로서 사용한 전지에 비교해서 전지로서의 가장 중요한 성능인 리튬이온의 이동에 의한 비(比)이온전도도는 충분하지 않고, 더욱 개선이 요구되고 있다.

또한, 카보네이트기를 갖는 유기고분자를 이온전도매체로서, 또한 전해질성분으로서 금속염을 함유하는 고분자고체전해질이 제안되어 있다(특히문헌1). 상기 고분자 이온전도매체의 단장체로서는 비닐에틸렌카보네이트나 에틸렌카보네이트비닐카보네이트, 에틸렌카보네이트 폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트 등의 예를 들 수 있고, 비닐에틸렌카보네이트 단독중합체를 함유하는 고분자고체전해질류의 이온전도도로서, 25°C에서 2.3×10^{-4} ~ 9.8×10^{-4} S/cm이 측정되어, 바람직한 결과를 얻고 있다.

그러나, 에틸렌카보네이트 메타크릴레이트나 에틸렌카보네이트 폴리에틸렌 글리콜메타크릴레이트의 합성방법으로서, 에폭시메타크릴레이트나 에폭시폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트를 탄산수소나트륨에 의해 가수분해하여 에틸렌디올에타크릴레이트나 에틸렌디올폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트로 하여, 이들에 디크롬메탄 중에서 3배당량의 트리포스텐(CCl₃-g-O-CO-OCCl₃-g)을 반응시키, 고리 형상 카보네이트기를 생성시키고 있다.

상기 반응에서는, 디울과 트리포스텐이, 함께 2판동성끼리에서의 반응으로서 선형상의(즉, 고리형상이 아닌) 카보네이트결합이 형성되거나, 단장체끼리에서의 2분자반응이나 중축합반응이 일어나고, 한편, 중합체로서는 분자사이의 가교반응을 일으킬 가능성이 크다. 또한, 여기서 사용되고 있는 트리포스텐은 유해성이거나 부식성을 갖고 있고, 공업적으로 사용하는 데에 있어서는, 안전성의 경도나 작업환경의 경비, 폐기물의 처리를 완전히 해야만 한다. 따라서 고분자고체전해질을 공업적으로 대량으로 사용하기 위해서는, 상기 전해질은, 그 합성방법이 용이하고, 부산용이 적고, 수율이 좋고, 또한 경제적으로 염가에 제조 가능한 것이 필요하다.

<특허문헌 1>

일본 특허공개 평성 6-223842호 공보

발명이 이루는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은, 공업적으로 용이하고 또한 안전하게 제조할 수 있고, 또한 유기용제에 전해질에 가까운 이온전도성을 갖는 고분자이온전도매체 및 / 또는 울리고머 이온전도매체를 포함하는 전해질조성물, 해당조성물로 이루어지는 막, 그것들을 사용한 전지 혹은 캐페시터, 상기 조성물의 이온전도매체로서 사용하는 (공)중합체 또는 울리고머의 제조방법, 및 해당 방법에 의해 제조되는 (공)중합체 또는 울리고머를 제공하는 것이다.

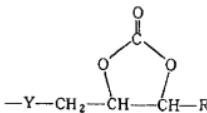
반응의 구성 및 사용

상기 목적은 이하의 본 발명에 의해서 달성된다. 즉, 본 발명은, 한 실시형태에 있어서, 고분자성분(A) 및 /또는 울리고머성분(B)과 전해질성분(C)을 함유하는, 전자 혹은 캐페시터용 전해질조성을에 있어서,

상기 고분자성분(A)이, 적어도 1개의 에폭시기를 함유하는 (공)중합체에 이산화탄소를 반응시키는 것에 의하여 얻어진 하기 식(1)으로 나타나는 적어도 1개의 고리형상 카보네이트기를 축쇄(削鎖)로서 함유하는 (공)중합체(A-1) 및 /또는 적어도 1개의 에폭시기를 함유하는 단량체에 이산화탄소를 반응시키는 것에 의하여 얻어진 적어도 1개의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 단량체를 (공)중합시켜 얻어진 하기 식(1)로 나타나는 적어도 1개의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 (공)중합체(A-2)로서,

상기 울리고머성분(B)이, 분자중에 2개 이상의 에폭시기를 함유하는 울리고머에 이산화탄소를 반응시키는 것에 의하여 얻어진 분자중에 2개 이상의 하기 식(1)으로 나타나는 고리형상 카보네이트기를 함유하는 울리고머인 것을 특징으로 하는 전해질조성을 제공한다.

식(1)



(상기 식 중의 Y는, 상기의 대응하는 (공)중합체(A-1) 또는 (A-2) 또는 울리고머의 주체(主體)에 대한 연결기이고, R은, 수소원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타낸다.)

[발명의 실시의 형태]

다음에 바람직한 실시의 형태를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 본 발명의 전지 혹은 캐페시터용 전해질조성물은, 필수성분으로서 고분자성분(A) 및 /또는 울리고머성분(B)과 전해질성분(C)을 함유하고 있다.

본 발명에서는 상기 고분자성분(A)으로 하여, 상기 (공)중합체(A-1) 및 /또는 상기 (공)중합체(A-2)가 사용된다. 상기 (공)중합체(A-1)의 바람직한 1예는, 하기 식(2)으로 나타내는 반복단위를 적어도 1개 갖는 (공)중합체에, 이산화탄소를 반응시키는 것에 따라, 에폭시기를 고리형상 카보네이트기로 변환시킨 (공)중합체이다. 또한, (공)중합체(A-2)의 바람직한 1예는, 하기 식(3)으로 나타나는 단량체에, 이산화탄소를 반응시키는 것에 의해 에폭시기를 고리형상 카보네이트기로 변환시킨 단량체로 이루어지는 (공)중합체이다. 본 발명에서는, 하기의 식(2) 또는 (3)으로 나타나는 바람직한 (공)중합체에 한정되지 않고, 축쇄에 수산기나 카르복실기 등의 반응성기를 갖는 다른 (공)중합체, 예를 들면, 아릴알콜, 헤드록시알킬(메티)아크릴레이트 등을 공연량체로 하는 공중합체도 사용할 수 있다. 또한, 상기 고분자성분(A)은, 비가교(공)중합체 및 /또는 가교(공)중합체일 수 있다.

식(2) 식(3)



(상기 식 중의 X_1 는 α, β -불포화카르본산의 중합잔기를, X_2 는 α, β -불포화카르본산의 반응잔기를, Y는 연결기로, R은 수소원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타낸다.)

또, 본 발명에 있어서 「(공)중합체」 타 링은, 상기 식(3)으로 나타나는 단량체의 단독중합체, 및 상기 식(3)으로 나타나는 단량체와, 그 단량체와의 공중합가능한 다른 단량체와의 공중합체의 쌍방을 의미한다. 또한, α, β -불포화카르본산으로서는, 예를 들면 아크릴산, 베타크릴산, 크로뮴산, 알레인산, 푸마르산 및 이타콘산으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종을 들 수 있다. 또한, 상기 식(2) 및 (3)에 있어서, 연결기로서의 Y는, $-\text{CO} \cdot \text{O}-$ 또는 $-\text{O}-\text{CO}-$ 기인 것에 바람직하다. 바람직한 구체로서는, 예를 들면 상기 적어도 1개의 에폭시기를 함유하는 (공)중합체가, 글리시딜메타크릴레이트의 단독중합체, 또는 글리시딜 메타크릴레이트와 다른 단량체와의 공중합체를 들 수 있다.

본 발명의 주된 특징점은, 상기 고분자성분(A), 즉, 상기 (공)중합체(A-1) 및 /또는 상기 (공)중합체(A-2)중의 적어도

1개의 고리형상 카보네이트기 또는 율리고마성분(B)(후술)이 갖는 2개 이상의 고리형상 카보네이트기를, 에폭시기에 이산화탄소를 작용시켜 형성하는 점에 있다. 이 방법에 의하면, 고리형상 카보네이트기의 생성에 있어서, 에폭시기에 이산화탄소의 반응을 용이하고, 부산물이 적어 고수율로 고리형상 카보네이트기가 생성하고, 계다가 종래 기술과 같이, 유해한 물질을 사용할 필요가 없기 때문에, 공업적으로 대단히 유리하다.

상기 식(2)의 반복단위를 적어도 1개 포함하는 (공)중합체, 또는 상기 식(3)의 단량체중의 적어도 1개의 에폭시기, 또는 상기 윤리고마증의 2개 이상의 에폭시기와, 이산화탄소에 의한 고리형상 카보네이트화반응은, 촉매의 존재하에에서 상당 내지 가능하에서 약 50°C ~ 120°C의 반응온도에서 상기 에폭시기를 방유하는 (공)중합체, 단량체, 윤리고마, 또는 그들에 유기용제용액등의 내에 이산화탄소를 불어넣는 방법으로 실시할 수 있다.

사용하는 측면에서는, 예를 들면, 알칼리금속할로겐염류, 예를 들면, 브롬화리튬, 염화리튬, 옥소화리튬 등; 제 4급 일모늄염, 예를 들면, 테트라메틸암모늄클로라이드, 테트라메틸암모늄부로라이드 등, 포스핀계 화합물, 예를 들면, 트리페닐포스핀 등; 아민류; 예를 들면, 1,8-디아자비사시클로[5,4,0]-7-운제센, 1,4-디아자비사시클로[2,2,2]육탄, 4-디메틸아이노페리딘 등을 수 있다. 이들에 촉매는 에폭시기의 0.1~50 몰%, 바람직하게는 0.5~20 몰%의 범위로 사용하는 것이 바람직하다.

에폭시기를 갖는 (공)중합체의 에폭시기를 고리형상 카보네이트기로 변환하는 경우에는, 해당 (공)중합체의 용제용액의 상태, 용제로 평유성인 풀리미셀의 상태 혹은 고체의 분말상태로, 이산화탄소와 반응시켜, 고리형상 카보네이트기 를 갖는 (공)중합체를 얻을 수 있다. 에폭시기를 갖는 단량체 혹은 에폭시기를 갖는 윤리고마의 경우에는, 그들의 용제용액, 응집현탁액, 혹은 무용제하에서 사용하더라도 에폭시기의 고리형상 카보네이트화를 행할 수 있다.

이상의 에폭시기의 고리형상 카보네이트화는, 반응의 진행상태를 적외흡수 스펙트럼으로 감시하면서 하는 방법이 간편하다. 즉, 반응의 전행에 따라, 에폭시기에 특장적인 910cm⁻¹의 적외선흡수가 감소하고, 고리형상 카보네이트기에 특장적인 1,800cm⁻¹의 적외선흡수가 강하게 나타나는 현상에 의해서 반응을 감시할 수가 있다. 그 외, 이산화탄소의 흡수에 따르는 생성물의 중장성능에 의해서 반응을 감시하는 방법, 예전기침유량을 적정법(確定法)으로 정량하여 반응을 감시하는 방법, ¹H-NMR을 사용하여 에폭시기의 연유되는 3~4ppm의 케미컬 시프트와 흡수를 감소하여, 고리형상 카보네이트기의 연유되는 4.5ppm 부근 및 5.2ppm의 케미컬 시프트의 흡수의 증가에 의해서 반응을 감시하는 방법 등도 유통된다.

예를 들면, 풀리글리시딜메테크릴레이트의 디에틸포름아미드(DMF)용액으로, 측면에서 트리페닐포스핀-옥소화나트륨을 풀리글리시딜메테크릴레이트증의 에폭시기에 대하여 1.5 몰% 사용하여, 120°C에서 24시간, 상압에서 이산화탄소를 반응시킨 경우, 에폭시기의 고리형상 카보네이트기의 변환율은, 상기 ¹H-NMR 및 적정법으로 반응을 감시하여 행한 것, 거의 99%~100%이고, 상기 변환은 경량적으로 행하여진다. 이와 같이 본 발명에서는, 반응이 경량적(즉, 고수율로)으로 행하여지는 데, 시기에 사용하는 반응제가 이산화탄소이기 때문에, 고리형상 카보네이트기의 생성시에, 인체에 대한 독성이나 반응장치에 대한 부식성 등의 위험성이 없고, 특별한 장치를 요하지 않고, 수율 좋게 고리형상 카보네이트기의 변환이 단성된다.

상기한 바와 같이, 종래 기술에 있어서, 트리포스젠이나 포스젠 등의 2관능성화합물을 디울기를 갖는 중합체에 반응시키는 경우에는, 고리형상 카보네이트기의 생성과 동시에 중합체분자 사이에 카보네이트결합에 의한 가교가 일어나고, 디울기를 고리형상 카보네이트기로 효율적으로 변환하는 것은 불가능에 가까웠다. 또한, 트리포스젠이나 포스젠 등을 디울기를 갖는 원료단량체와 반응시켰을 때에는, 고리형상 카보네이트기의 단량체의 생성과 동시에, 원료단량체의 수산기로 반응하여 선형상 카보네이트결합의 생성에 의한 원료단량체의 이량체, 나아가서는 단량체의 풀리카보네이트를 생성할 가능성이 낮았지만, 따라서 이 경우에는, 고리형상 카보네이트기의 단량체를 분리하는 추가공정이 필요하고, 목적물의 수율은 낮았지만, 본 발명에서는 이러한 문제가 충분히 해결되고 있다.

본 발명에 있어서는, 상기 고분자성분(A)으로서는, 본 발명의 전해질조성물의 전도도를 저하시키지 않기 때문에, 고리형상 카보네이트기의 함유량이 높은, 적어도 1개의 고리형상 카보네이트기를 갖는 단량체의 단독중합체가 바람직하지만, 후술하는 바와 같이 본 발명의 전해질조성물로 이루어지는 닦의 유연성, 강도 및 연화점 또는, 젤의 강도 및 연화점 등의 본 발명의 전해질조성물로 이루어지는 닦이나 젤의 물성의 향상이나, 후술의 유기용제에 대한 용해성, 전해질조성물을 막형상으로 하는 경우에 사용하는 평상유지제(후술), 전극, 세퍼레이터 등에 대한 밀착성이나 친화성을 등을 향상시키기 위해서, 고분자성분(A)은, 에폭시기(나중에 고리형상 카보네이트기로 변환된다) 또는 고리형상 카보네이트기의 단량체체화에 다른 단량체(공단량체) 단위를 포함하는 중증합체로 할 수 있다.

상기의 공단량체로서는, 예를 들면, 알킬(탄소수 1~23)-(메타)아크릴레이트, 히드록시알킬(탄소수 2~4)-(메타)아크릴레이트, 알록시(탄소수 1~4) 알킬(탄소수 2~4)-(메타)아크릴레이트, 풀리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 알록시(탄소수 1~4) 풀리에틸렌옥시(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴로니트릴, (메타)아크릴산 등이 바람직하다. 풀리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 알록시(탄소수 1~4) 풀리에틸렌옥시(메타)아크릴레이트 등은, 공중합후에 있어서도 상기 단량체의 풀리에틸렌글리콜 세그먼트가 가소성과 동시에 도전성을 갖고, 공중합한 경우에도 얻어지는 공중

합체의 도전성을 실질적으로 손상하는 일없이, 공중합체에 가소성이나 유기용제에 대한 용해성을 부여할 수가 있다. 또, 본 명세서에 있어서 「(에타)아크릴레이트」 라 함은, 「아크릴레이트」 및 「메타크릴레이트」의 쌍방을 의미한다.

이들의 공단량체는 각각 여러가지 형태로 사용 가능하다. 상기의 공중합체(A-1)의 경우는, 에폭시기를 갖는 단량체의 공단량체로서 사용하고, 얇어진 공중합체에 있어서, 상기한 바와 같이 하여 에폭시기를 고리형상 카보네이트기로 변환한다. 이 경우, 고리형상 카보네이트기를 갖는 단량체단위는, 공중합체의 전단량체단위의 약 20물분 이상을 차지하는 것을 바람직하다. 또한, 상기 공중합체(A-2)의 경우는, 고리형상 카보네이트기를 갖는 단량체와 상기의 공단량체를 공중합하여 고리형상 카보네이트기를 갖는 공중합체로 할 수 있다. 이와 같이 공단량체를 사용하여 공중합체로 하는 경우에는, 고리형상 카보네이트기를 갖는 단량체단위는, 공중합체의 전단량체단위의 약 20물분 이상을 차지하는 것이 바람직하다. 이상과 같은 고분자성분(A)의 중량평균분자량은 약 10,000~5,000,000의 범위가 바람직하다.

또한, 본 발명에서는, 본 발명의 전해질조성을 물질형상으로 할 필요가 있는 경우에는, 상기 고분자성분(A)의 분자량을 대단히 크게 하여, 해당조성물이 용제를 흡수하더라도 유동성을 나타내지 않도록 할 수가 있다. 상기 고분자성분(A)을 젤형상으로 하는 방법의 1에로서는, 이들의 (공)중합체를 가교구조로 하는 방법이 유효하다.

상기 고분자성분(A)을 가교구조로 하는 방법으로서는, 화학적 가교방법과 물리적 가교방법이 있고, 어떤 방법으로도, 또한, 양자를 조합한 방법이라도 좋다. 화학적 가교방법으로서는, 중합성기를 2개 이상 갖는 공단량체를, 상기 에폭시기를 갖는 단량체 또는 고리형상 카보네이트기를 갖는 단량체와 공중합하는 방법과, 상기 고분자성분(A)에, 반응기류 도입하고, 해당 반응기를 이용하여 가교계로 고분자성분(A)을 가교하는 방법(後裂構)이 있고, 한편, 물리적 가교방법은, 고분자성분(A)의 분자중에서 절정성 중합체 세그먼트 또는 용매비친화성 세그먼트를 웅집상 혹은 절정상으로서 도입하고, 이들의 상을 (공)중합체의 가교점으로서 이용하는 방법이며, 후술하는 바와 같이 본 발명의 전해질조성을 물을, 형상유지제나 전극재료 등에 부착하여, 힘칠 혹은 도포를 하여 막에 기공할 때에는, 가공의 용이성부터 상술한 후가교방법이 바람직하다.

상기 고분자성분(A)의 가교에 있어서 사용하는 중합성기를 2개 이상 갖는 공단량체로서는, 종래 공지의 예를 들면, 디비닐벤zen, 디비닐비닐케릴, 에틸렌글리콜디(에타)아크릴레이트, (폴리)에틸렌글리콜디(에타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(에타)아크릴레이트, (폴리)프로필렌글리콜디(에타)아크릴레이트, N, N'-에틸렌비스 아크릴아미드, 1,3-부란디올디(에타)아크릴레이트, 1,4-부란디올디(에타)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디(에타)아크릴레이트, 네오펜릴글리콜디(에타)아크릴레이트, 트리메티л프로판트리(에타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(에타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(에타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(에타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

상기의 후가교방법에서는, 상기 고분자성분(A)의 제조시 또는 제조후에 해당 고분자성분(A)에 반응기, 예를 들면, 수산기, 아미노기, 카르복실기 등을 도입하여, 그 후 적당한 가교제로써 가교시킨다. 이들의 반응기는, 상기 고분자성분(A)의 제조시에, 예를 들면, 헤드복시 알킬(탄소수 2~4) (에타)아크릴레이트, 디 내지 플리(중합도: 약 25)에틸렌글리콜(에타)아크릴레이트, 아릴알콜, (에타)아크릴산, 말테인산, 그의 무수염, 푸마르산등을 공단량체로서 공중합함으로써 도입할 수가 있다. 또한, 상기 고분자성분(A)의 제조에 있어서의 고리형상 카보네이트화 반응에 있어서, (공)중합체중에 남거나, 혹은 남긴 예보시도 상기의 반응기로서 이용할 수가 있다.

상기 후가교방법으로 사용하는 가교제로서는, 예를 들면, 이소시아네이트기나 에폭시기 등을 갖는 공지의 다관능성화합물, 예를 들면, 디메틸헥사메틸렌 디 이소시아네이트, 리진트리이소시아네트, 트리메티л프로판-헥사메틸렌 디 이소시아네이트아크릴, 트리메티플로프로판-트리렌지 이소시아네이트아크릴세트 등과 폴리이소시아네이트화합물, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르 등의 폴리에폭시화합물, 헥사메틸렌 디이소시아네이트로부터 얻어지는 폴리카르보다이미드, 트릴린디이소시아네이트로부터 얻어지는 폴리카르보다이미드 등의 폴리카르보다이미드화합물을 들 수 있다.

상기 가교반응은, 본 발명의 전해질조성을 의무의 상태, 예를 들면, 액체형상, 고체막형상, 형상유지제에 의해서 막형상으로 한 후, 전지 등의 부품으로 가공한 후, 혹은 전지 등에 장전한 후에 가열처리 등에 의해 할 수 있다.

상기 고분자성분(A)의 물리적 가교방법으로서는, 해당 고분자성분(A)중에, 결정성의 양호한 중합체 세그먼트(하드세그먼트) 또는 용제 비친화성 세그먼트를, 불특공중합 혹은 그라프트공중합에 의해 도입함으로써 가교를 할 수 있다. 하드세그먼트로서는, 예를 들면, 폴리스틸렌 세그먼트, 폴리에틸렌세그먼트, 폴리프로필렌 세그먼트 등을 들 수 있고, 용제 비친화성 세그먼트로서는, 상기 세그먼트에 가하여, 폴리 부타디엔 세그먼트, 폴리 이소프렌 세그먼트, 폴리에틸렌-폴리프로필렌 복합 세그먼트 등을 들 수 있다.

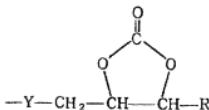
이들의 하드 세그먼트 또는 용제 비친화성 세그먼트는, 고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체 세그먼트에 대하여서 서로 녹이지 않고, 결정화 혹은 웅집이라는, 소위 미크로 도메인구조에 의해 가교의 역할을 한다. 이러한 가교구조는, 본 발명의 전해질조성을 단독으로 막으로 한 경우나, 젠화시켰을 때에 막이나 젤이 뛰어난 강도, 높은 안정성

전극이나 형상유지제 등에 의 빌착성의 향상, 박형성 혹은 전해질조성을 형상유지제등에 도포 또는 함침할 때의 범용용제에의 용해성의 향상, 필요에 따라서 침가되는 고분자고착제와의 친화성의 향상등의 기능을 다한다.

또한, 본 발명에 있어서 사용하는 율리고머성분(B)은, 분자중에 2개이상의 애폭시기를 함유하는 율리고머이, 이산화탄소를 반응시키는 것에 따라 얻어진 2개 이상의 고리형상 카보네이트기를 갖는 율리고머이다. 이러한 율리고모로서, 1,4-페닐렌글리콜을 갖는 폴리에폭시 율리고머 화합물을 사용한 경우에는, 고리형상 카보네이트기를 함유하는 고체형상의 유틸리고머를 얻을 수 있다. 이들의 폴리에폭시화합물에 이산화탄소를 반응시키는 반응조건은, 상기의 애폭시기를 함유하는 단량체(공)증합제에 이산화탄소를 반응시켜 고리형상 카보네이트기를 함유하는 단량체나 증합체를 얻는 방법과 마찬가지다. 그와 같이 하여 얻어진 2개 이상의 고리형상 카보네이트기를 갖는 유틸리고머는, 단독 또는 여러 종류를 조합하여 사용할 수 있다. 또한 상기의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 고분자성분(A)에 침가하여 사용하는 것도 바람직하다.

이를 고리형상 카보네이트기를 갖는 유틸리고머성분(B)은, 예를 들면, 분자중에 하기 식(4)으로 나타나는 고리형상 카보네이트기를 2개 이상 함유하는 유틸리고머이다.

식(4)



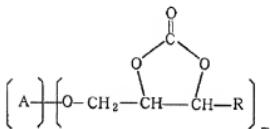
(상기 식(4)중의 Y는, 유틸리고머의 주쇄에 대한 연결기이고, R은, 수소원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타낸다.)

상기 식(4)의 고리형상 카보네이트기는, 유틸리고머의 축쇄로서 또는 말단에 존재하여, 유틸리고머 갖는 수산기나 카로복실기애, 예를 들면, 에피크롬히드린(탄소수 3) 또는 그 일킬유도체를 반응시켜 애폭시기를 도입하여, 해당 애폭시기를 상기와 같이 하여 고리형상 카보네이트기로 변환한다.

다음 구체적으로는, 다기(가수 2~10)알콜의 고리형상 카보네이트알킬(탄소수 3~6)에 테르류, 예를 들면, 네오펜틸글리콜디(고리형상 카보네이트프로필에테르), 디브로모네오펜틸그리콜디(고리형상 카보네이트프로필에테르), 헥산디올디(고리형상 카보네이트프로필에테르), 글리세린트리(고리형상 카보네이트프로필에테르), 디글리세린테트라(고리형상 카보네이트프로필에테르), 폴리글리세린폴리(고리형상 카보네이트프로필에테르), 트리메티톨프로판트리(고리형상 카보네이트프로필에테르), 펜타에리스리톨 테트라(고리형상 카보네이트프로필에테르), 소르비톨테트라(고리형상 카보네이트프로필에테르) 등; 폴리(중합도 2~22) 알킬렌(탄소수 2~4)글리콜의 고리형상 카보네이트알킬(탄소수 3~6)에 테르류, 예를 들면, 폴리(중합도 2~22) 에틸렌글리콜디(고리형상 카보네이트프로필에테르), 폴리(중합도 2~11) 프로필렌글리콜디(고리형상 카보네이트프로필에테르) 등을 들 수 있다.

상기 유틸리고머성분(B)은, 예를 들면, 하기 식(5)으로 표시된다.

식(5)

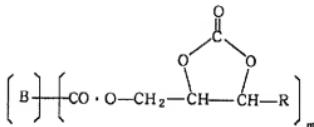


(식중의 A는 다가알콜 또는 글리콜의 잔기를 나타내고, m은 2 이상 또는 다가알콜 또는 글리콜의 수산기의 수 이하의 수치를 나타낸다. R은 수소원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타낸다.)

또한, 에스테르화합물로서는, 예를 들면, 폴리(가수 2~4) 카르본산의 고리형상 카보네이트알킬(탄소수 3~6)에스테르류, 예를 들면, 프탈산디(고리형상 카보네이트프로필에스테르), 테페프랄산디(고리형상 카보네이트프로필에스테르), 트리메이트산트리(고리형상 카보네이트프로필에스테르), 아다핀산디(고리형상 카보네이트프로필에스테르), 세마신산디(고리형상 카보네이트프로필에스테르) 등을 들 수 있다.

상기 울리고머성분(B)은, 예를 들면, 하기 식(6)으로 표시된다.

식(6)

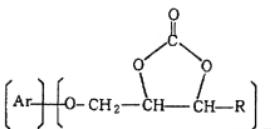


(식중의 B는 폴리카르본산의 잔기를 나타내고, m은 2 이상 또한 폴리카르본산의 카르복실기의 수 이하의 수치를 나타낸다. R은 수소원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타낸다.)

또한, 방향고리를 포함하는 화합물로서는, 예를 들면, 폴리(가수 2~10) 페놀의 고리형상 카보네이트알킬(탄소수3~6)에 테르류, 예를 들면, 하이드로퀴논디(고리형상 카보네이트 프로필에테르), 레诈시놀디(고리형상 카보네이트 프로필에테르), 비스페놀 A-미스(고리형상 카보네이트 프로필에테르), 비스페놀 F-미스(고리형상 카보네이트 프로필에테르) 등을 들 수 있다.

상기 울리고머성분(B)은, 예를 들면, 하기 식(7)으로 표시된다.

식(7)



(식중의 Ar은 2개 이상의 수산기를 갖는 방향족화합물의 잔기를 나타내고, m은 2 이상 또는 상기 방향족화합물의 수산기의 수 이하의 수치를 나타낸다. R은 수소원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타낸다.)

그 외, 페놀(고리형상 카보네이트 프로필에테르)의 포름알데히드축합물, 크레졸(고리형상 카보네이트 프로필에테르)의 포름알데히드축합물 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서 「울리고머」라 함은, 중량 평균분자량이 약 300~1,000의 유기화합물을 의미한다.

본 발명으로 사용하는 전해질성분(C)으로서는, 리튬이온, 나트륨이온, 칼륨이온, 암모늄이온 및 테트라알킬암모늄이온을 생성하는 화합물을로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 들 수 있다. 구체적으로는, 보름화리튬, 육소화리튬, 티오시안산리튬, 과염소산리튬, 4불화붕산리튬, 6불화인산리튬, 3불화에탄술폰산리튬, 리튬비스트리플루오로 메탄솔포널아미드, 과염소산 테트라에틸암모늄, 4불화붕산테트라에틸암모늄 및 6불화인산테트라에틸암모늄으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 들 수 있다.

본 발명의 전해질조성물은, 상기 고분자성분(A) 및 / 또는 울리고머성분(B)과 상기 전해질성분(C)을 필수성분으로 하여, 해당 필수성을 균형화해 혼합함으로써 얻어진다. 상기 전해질성분(C)은, 상기 고분자성분(A) 및 / 또는 울리고머성분(B)의 고리형상 카보네이트기 1개당 약 0.02~1.0몰의 비율로 사용하는 것이 바람직하다. 전해질성분(C)의 사용량이 지나치게 낮으면, 얻어지는 전해질조성물의 이온전도도가 지나치게 낮고, 한편, 전해질성분의 사용량이 지나치게 높으면, 뒤에 서술하는 막의 강도가 저하하는 등의 막의 성질에 악영향을 미치게 하는 등의 점에서 바람직하지 못한 경우가 많다.

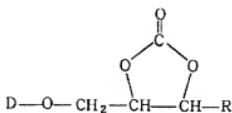
예를 들면, 상기 고분자성분(A)에, 그 고리형상 카보네이트기 1개당 0.5~0.8몰의 과염소산리튬을 가한 전해질조성물의 경우에는, $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ S/cm}$ 의 이온전도도를 나타내고, 또한, 상기 울리고머성분(B)에, 그 고리형상 카보네이트기 1개당 0.5~0.8몰의 과염소산리튬을 가한 전해질조성물의 경우에는, $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ 의 이온전도도를 나타내었다. 또, 상기 고분자성분(A) 및 / 또는 울리고머성분(B)이, 그 구조중에 폴리에틸렌글리콜 세그먼트등의 에테르기기를 갖는 경우에는, 해당 에테르기기는 이온전도성을 갖기 때문에, 전해질성분(C)의 사용량은 해당 에테르기의 수도 고려하여 결정하는 것이 바람직하다.

본 발명의 전해질조성물은, 또한 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 비닐렌카보네이트, γ-부티롤락톤 및 디페닐카보네이트로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 유기용매를 함유할 수 있다. 이들의 유기용매는, 본 발명의 전해질조성물의 이온전도도를 향상시킬 수 있다. 이러한 용매는, 본 발명의 전해질조성물에 첨가하는 경우에는, 고분자성분(A) 및/또는 올리고머성분(B)과 전해질성분(C)과의 합계량의 0.1~100질량배의 양으로 사용하는 것이 바람직하다.

또한, 유기용매의 1제로서 1분자중에 1개의 에폭시기를 갖는 고분자량용체에 상기와 같이 이산화탄소를 작용시켜, 잉어지는 1분자중에 1개의 고리형상 카보네이트기를 갖는 고분자량용제도 용제의 1종으로서 사용할 수가 있다. 이러한 고리형상 카보네이트기를 갖는 고분자량용제는, 고비침 및 고인화침을 갖기 때문에, 본 발명의 전해질조성물에 첨가함으로써, 전해질조성물의 안전성이 향상된다. 상기 고분자량용제란, 분자량이 약 100~1,000이고, 또 액형상인 물질을 말한다.

상기의 1분자중에 1개의 고리형상 카보네이트기를 갖는 고분자량용제로서는, 예를 들면, 2-에틸헥실(고리형상 카보네이트 프로필에테르), 페닐(고리형상 카보네이트 프로필에테르), 2,4-디브로모페닐(고리형상 카보네이트 브로필에테르) 등을 들 수 있다. 상기에 있어서 브로화된 고분자량용제는, 본 발명의 전해질조성물에 난연성을 부여할 수가 있다. 상기 예시의 1분자중에 1개의 고리형상 카보네이트기를 갖는 고분자량용제는, 예를 들면, 하기 식(8)으로 나타난다.

식(8)



(식중의 D는 수산기를 갖는 화합물을 잔기를 나타내고, R은 수소원자 또는 탄소수 1~3의 암킬기를 나타낸다.)

이미 한 분자중에 1개의 고리형상 카보네이트기를 갖는 고분자량용제는, 본 발명의 전해질조성물에 첨가하는 경우에는, 고분자성분(A) 및/또는 올리고머성분(B)과 전해질성분과의 합계량의 0.1~100질량배의 양으로 사용하는 것이 바람직하다.

또한 본 발명에 있어서는, 전해질조성물로 이루어지는 막의 물성이니, 전극, 형상유지제 혹은 세파레이터 등으로의 밀착성, 친화성 등의 성능을 개량하기 위해 서, 본 발명의 전해질조성물에, 공지의 접착제, 도료 배희를, 잉크 바니시 등의 용도에 사용되고 있는 폴리(메타)아크릴계, 폴리비닐계, 폴리울레핀계, 폴리에스테르계 등의 종래 공지의 용제 사용성 중합체를 첨가하더라도 좋다.

본 발명의 전해질조성물은, 전지 혹은 케페시터에 장전할 때에, 해당 전해질조성물을 여러 가지의 고체형상의 형상, 예를 들면, 고체형상의 막, 함침막, 도포막 혹은 시트(이하, 이들을 경리하여 「고체형상막」이라고 한다)의 형상으로서 사용할 수가 있다. 구체적으로는 이하의 형태를 들 수 있다. 또, 어느 경우에도 막두께는 약 1~2,000μm 정도가 바람직하다.

- 1)상기 고분자성분(A)과 전해질성분(C)으로 이루어지는 전해질조성물을 막형상으로 성형한 고체형상막,
- 2)상기 고분자성분(A)과 고체형상 올리고머성분(B)과 전해질성분(C)을 함유하여 이루어지는 전해질조성물을 막형상으로 성형한 고체형상막,
- 3)상기 고체형상 올리고머성분(B)과 전해질성분(C)을 함유하여 이루어지는 전해질조성물을 막형상으로 성형한 고체형상막.

또한, 본 발명의 전해질조성물은, 젤형상막, 침조액형상막 또는 액체형상막(이하, 이들을 정리하여 「습윤형상막」이라고 한다)의 형태로서 사용할 수가 있다. 구체적으로는 이하의 형태를 들 수 있다. 또, 어느 경우에도 막두께는 약 1~2,000μm 정도가 바람직하다.

- 4)고분자성분(A)과 액체형상 올리고머성분(B)과 전해질성분(C)을 함유하여 이루어지는 전해질조성물을 막형상으로 성형한 습윤형상막,

5) 액체형상 올리고머성분(B)과 전해질성분(C)을 함유하여 이루어지는 전해질조성물을 막형상으로 성형한 습윤형상막,

6) 고분자성분(A)과 유기용매와 전해질성분(C)을 함유하여 이루어지는 전해질조성물을 막형상으로 성형한 습윤형상막,

7) 고분자성분(A)과 올리고머성분(B)과 유기용매와 전해질성분(C)을 함유하여 이루어지는 전해질조성물을 막형상으로 성형한 습윤형상막,

8) 올리고머성분(B)과 유기용매와 전해질성분(C)을 함유하여 이루어지는 전해질조성물을 막형상으로 성형한 습윤형상막 등.

상기의 습윤형상막의 형성방법으로서는, 여러 가지 방법이 있다. 예를 들면, 고체형상 또는 액체형상의 전해질조성물에 휘발성 유기용제를 함유시켜 습윤 형상막으로 가공하는 방법, 고체형상의 전해질막을 액체형상 올리고머성분(B) 및 /또는 유기용매에 휘발시킨 후에 장전 후에 액체형상 올리고머성분(B) 및 /또는 유기용매를 주입하는 방법, 혹은 전해질성분(C)을 포함하지 않은 것 이외는 상기 고체형상막과 같은 고체형상막을 전해질성분(C)을 포함하는 액체형상 올리고머성분(B) 및 /또는 유기용매에 휘발시킨 후에 장전 후에 전해질성분(C)을 포함하는 액체형상 올리고머성분(B) 및 /또는 유기용매를 주입하는 방법 등을 들 수 있다.

또한, 본 발명에서는, 상기 고체형상막 또는 습윤형상막의 형상을 유지하면서, 그 두께를 극히 얕게 하기 위해서, 상기 막에, 직포, 부직포 혹은 그 복합포 등의 형상유지재나, 일반적으로 전지에 있어서 세퍼레이터로서 사용되고 있는 다공성 폴리에레핀막 등을 부착하고, 혹은 본 발명의 전해질조성물을 액체형상으로 하여, 이것을 상기의 형상유지재에 합침 혹은 도포하여 고체형상 또는 습윤형상으로 할 수도 있다. 합침 또는 도포하는 방식으로서는, 전해질조성물의 성질형상이나 형상유지재에 맞추어서, 종래 공지의 코팅장치, 이를 들면, 에어타이코터, 블레이트코터, 로드코터, 나이프코터, 스크립코터, 햄침코터, 리버스롤코터, 그라비아코터, 캐스트코터, 스프레이코터 등이 선별적으로 사용가능하다.

본 발명의 열용융성의 전해질조성물을 막형상으로 하는 다른 바람직한 방법으로서는, 압출코터, 가열2본로울, 가열3본로울, 프레스성형가공기, 압출성형가공기, 인프레션성형가공기 등의 광지의 폴리스틱가공기를 이용하여, 막형상으로 단독으로 혹은 형상유지재에 형성하는 방법으로 할 수 있다. 막을 형상유지재에 부착하는 방법으로서는, 막을 열로울 혹은 열프레스로 형상유지재에 밀어붙여 접착시키는 방법을 들 수 있다.

상기 막형성방법으로 사용하는 직포, 부직포 혹은 그 복합포 등의 형상유지재의 재질로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드, 폴리아크릴로니트린, 폴리에스테르, 폴리염화비닐, 폴리불화비닐리덴 등을 들 수 있고, 내용물용기나 액체성분 등에 우수한 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴로니트린 등으로 이루어지는 직포 등이 바람직하다. 전해질조성물의 형상유지재에 대한 고착성을 향상시키기 위해서, 형상유지재를 미리 오존화처리나 실관커터링등으로 하더라도 좋다. 또한, 상기 다공성 폴리에레핀막과 같이 고착성을 향상시키기 위한 상기와 같은 표면처리를 실시하여 사용하는 것이 바람직하다. 상기의 직포, 부직포 혹은 그 복합포, 다공성막의 두께는 1~1,200 μm 의 범위로서, 바람직하게는 2~400 μm 이다. 1mm 미만에서는 막을 조제하는 것은 곤란하고, 1,200 μm 초과에서는 원하는 많은 학침막이나 도포막 등을 얻을 수 없다.

또한, 본 발명에 있어서, 다공질형상의 막을 바라는 경우에는, 유기용매를 포함하는 상기 고체형상막 또는 습윤형상막을, 막의 재질에 대하여 빈용매(貧餒液)이고, 상기 유기용매와 상용성이 있는 적당한 용매중에 투입하여 탈용제하여, 이어서 건조함으로써 다공질의 막으로 할 수 있다.

전지 혹은 케미스터리에 장전되는 본 발명의 전해질조성물의 형상으로서는, 고체전해질조성물을 사용한 단독의 고체형상막, 직포, 부직포 및 /또는 그 복합포를 도포 또는 합침하여 형성된 고체형상막, 다공성폴리에레핀막을 도포 또는 합침하여 형성된 고체형상막, 다공성 폴리에레핀막을 양측에서 기우고 있는 고체형상막, 전극물질상에 형성된 고체형상막, 및 습기와 같은 전해질조성물을 사용한 단독의 습윤형상막, 직포, 부직포 및 /또는 그 복합포를 도포 또는 합침하여 형성된 습윤형상막, 다공성 폴리에레핀막을 도포 또는 합침하여 형성된 습윤형상막, 다공성폴리에레핀막을 2개의 습윤형상막에서 양측으로부터 기우며 형성된 습윤형상막, 전극물질상에 형성된 습윤형상막, 혹은 그것들의 2종 이상의 복합막의 형태로를 들 수 있다. 본 발명의 전해질조성물로 이루어지는 막 혹은 형상유지재와의 복합막은, 물리적 강도에도 뛰어나고, 전지 등에 있어서의 세퍼레이터로서 기능시킬 수도 있다. 또한, 상기 막을, 전극물질에 부착하여, 합침 또는 도포하는 것은, 전극과 전해질조성물과의 접촉을 양호하게 하는 효과가 있다.

본 발명의 전해질조성물을 막에 형성하는 별도의 방법으로서, 상기 고체형상 캐보네이트기를 갖는 단량체 또는 해당 단량체와 공단량체와의 혼합물에 상기 전해질성분(C), 또한 필요에 따라서 상기 유기용제, 상기 올리고머성분(B) 및

가교체 등을 혼합하여, 이것들의 혼합물을 단독으로, 혹은 이것들의 혼합물을 다공성막이나 부직포 등의 형상유지제나 전극재료 등에 도포 또는 합친시켜, 이어서 중합반응시키는 방법, 혹은 단량체로서 에폭시기를 갖는 단량체 또는 해당 단량체와 공단량체와의 혼합물을 이루어지는 (공)중합체를 사용하는 경우에는, 또한 이산화탄소와 반응시키는 것에 따라 예폭시기를 고리형상 카보네이트기로 변환시킬 수 있다. 상기 중합반응은 종래 공지의 레디컬증합법에, 이온증합촉매를 사용하는 열증합, 자외선증합, 전자선증합, 방사선증합 등으로 행하여진다. 레디컬증합개시제로서는 풍래 공지의 아조비스 이소부틸로니트릴, 아조비스시아노발레릭산, 벤조일페옥사이드, 라울로일페옥사이드, 큐멘하이드로페옥사이드가 사용된다. 가교체로서는, 상기한 이소시아네이트기나 예폭시기 등을 갖는 공지의 다관능성화합물이 사용된다. 상기의 중합반응은, 상기 단량체를 포함하는 혼합물을 막형상으로 성형하여, 전지 혹은 캐패시터에 장전한 후에 실시하여 본 발명의 전해질조성을 이루어지는 막으로 할 수도 있다.

또한, 본 발명은, 상기한 전해질조성을 또는 해당 조성물로 이루어지는 상기 막을 장전하여 이루어지는 전지 혹은 전기 2중층 캐패시터를 제공한다. 해당 전지 및 캐패시터의 다른 구성은, 종래 공지의 전지 혹은 전기 2중층 캐패시터와 마찬가지이다. 또한, 본 발명은, 상기 설명한 바와 같이, (a)적어도 1개의 예폭시기를 함유하는 (공)중합체에, 이산화탄소를 반응시키는 것을 특징으로 하는 적어도 1개의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 (b)적어도 1개의 예폭시기를 함유하는 단량체에 이산화탄소를 반응시키는 것에 따라 얻어진 적어도 1개의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 단량체를 (공)증합시킬 것을 특징으로 하는 적어도 1개의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 (공)증합체의 제조방법, 및 (c)분자중에 2개 이상의 예폭시기를 함유하는 울리고머에, 이산화탄소를 반응시키는 것을 특징으로 하는 분자중에 2개 이상의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 울리고머의 제조방법, 및 이들의 방법 (a) 및 (b)에서 각각 얻어진 적어도 1개의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 (공)증합체 및 상기 방법 (c)로 얻어진 분자중에 2개 이상의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 울리고머를 제공한다. 이들의 (공)증합체 및 울리고머는 상기한 바와 같이, 전지 혹은 전기 2중층 캐패시터의 이온전도매체로서 유용하다.

[실시예]

다음에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 또, 이하의 글 중에서의 「부」 또는 「%」는 특별히 거절하지 않은 한 질량기준이다.

[실시예 1] (합성예) (고리형상 카보네이트기)를 함유하는 중합체-1의 합성)

(1) 중합체(A-1)의 합성

중합반응용기에 네각판, 온도계, 교반장치 및 질소가스 불어넣기판을 설치하여, 디메틸포름아미드(DMF) 200g, 글리사딜 테크릴레이트(GMA) 50g 및 중합개시제로서 아조비스이소부틸로니트릴(AIBN) 1.5g을 첨가하여, 중합반응용기에 질소스피스 풀리면서 80°C에서 6시간 중합반응을 하여, 풀리글리시리드메타크릴레이트(GMA)를 얻었다. 이어서 네각판, 온도계, 교반장치 및 이산화탄소의 불어넣기판을 장착하여 구비한 반응용기에 PGMA 20g을 포함하는 DMF용액 100g 및 브로파히트륨(LiBr) 1.22g을 첨가하여, 이산화탄소를 배분 5.02 의 양으로 불어 넣으면서 100°C에서 2시간 반응을 진행시켰다. 염이온 담황색부정의 중합체용액을 메탄올용액에 적층하여, 중합체를 석출시켜, 여과 및 건조하여, 담황색의 중합체를 얻을 수 있었다. 이 중합체에 관해서 적외흡수스펙트럼으로 확인한 바, PGMA의 910cm⁻¹의 예폭시고리에 연유되는 흡수를 소실하여, 1800cm⁻¹에 고리형상 카보네이트기의 연유되는 흡수 пи크가 확인되었다. 이 고리형상 카보네이트기로 프로필테크릴레이트(CCPMA)증합체를 「고리형상 카보네이트기」를 함유하는 중합체-1」로 한다. 이 중합체-1의 고리형상 카보네이트기에 대하여 50~80mol%의 LiClO₄를 가하여 본 발명의 전해질조성을 얻었다. 이 전해질조성을의 이온전도도는 약 10⁻⁴~10⁻⁵ S/cm이었다.

(2) 중합체(A-2)의 합성

네각판, 온도계, 교반장치 및 이산화탄소의 불어넣기판을 장착하여 구비한 반응용기에 에틸렌글리콜다부틸에테르(E-GDB) 65.5g, GMA 50g, 중합금지제로서 하이드로로우 0.05 g 및 반응촉매로서 LiBr 3.05g을 준비하였다. 이산화탄소를 배분 5.02 의 양으로 불어 넣으면서 100°C에서 2시간 반응을 진행시켰다. 반응 후, 반응혼합물을 물로 세정하여 반응촉매 및 중합금지제를 제거하여, CCPMA의 EGDB용액을 얻었다. 이어서 네각판, 온도계, 교반장치 및 질소가스 불어넣기판을 장착하여 구비한 중합반응용기에 상기에서 얻어진 CCPMA 50% EGDB용액 52.4g, DMF 27.6g을 준비하였다. AIBN 1.5g을 첨가하여, 중합반응용기에 질소가스를 흐르게 하면서 80°C에서 6시간 중합반응을 하였다. 석출, 여과 및 건조하여, CCPMA증합체를 얻었다. 얻어진 CCPMA증합체에 상기 (1)과 같이 하여 LiClO₄를 가하여 본 발명의 전해질조성을 얻었다. 이 전해질조성을의 이온전도도는 약 10⁻⁴~10⁻⁵ S/cm을 나타내았다. 얻어진 CCPMA증합체는, 후술하는 실시예에 있어서, 「고리형상 카보네이트기」과 같이 사용되어, 같은 결과를 얻을 수 있었다.

[실시예 2] (합성예) (고리형상 카보네이트기)를 함유하는 중합체-2의 합성)

(1) 공중합체(A-1)의 합성

실시에 1과 같이 하여 중합반응기에 DMF 210g, GMA 50g (0.35몰), 2-히드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA) 0.91g(0.007몰), 및 AIBN 1.5g을 첨가하여, 중합반응을 하여, 히드록실기를 갖는 GMA/HEMA 공중합체를 얻었다. 이어서 실시에 1과 같이 하여 브롬화리튬을 속매로 하여 이산화탄소를 불어넣어, 고리형상 카보네이트화 반응을 하였다. 석출, 여과 및 건조하여, 담황색의 중합체를 얻었다. 이 히드록실기를 갖는 CCPMA-HEMA 공중합체를 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체-2」로 한다. 해당 중합체-2의 고리형상 카보네이트기에 대하여 50~80 몰%의 LiClO₄를 가하여 본 발명의 전해질조성물을 얻었다. 이 히드록실기를 갖는 CCPMA-HEMA 공중합체를 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체-2」로 한다. 해당 중합체-2의 고리형상 카보네이트기에 대하여 50~80 몰%의 LiClO₄를 가하여 본 발명의 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 10⁻⁴ ~ 10⁻⁵ S/cm이었다.

(2) 공중합체(A-2)의 합성

실시에 1의 순서에 준하여, 중합반응기에 실시에 1과 같이 하여 얻어진 CCPMA 65.1g(0.35몰)을 포함하는 EGDB 용액 130.2g, DMF 144.9g, HEMA 0.91g 및 AIBN 1.5g을 첨가하여, 중합반응을 하여, 석출, 여과 및 건조하여, 히드록실기를 갖는 CCPMA-HEMA 공중합체를 얻었다. 얻어진 CCPMA-HEMA 공중합체에 상기 (1)과 같이 하여 LiClO₄를 가하여 본 발명의 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 10⁻⁴ ~ 10⁻⁵ S/cm를 나타내었다. 얻어진 CCPMA-HEMA 공중합체는, 후술하는 실시예에 있어서, 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체-2」와 같이 사용되어, 같은 결과를 얻을 수 있었다.

[실시에 3] (활성에) (고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체-3의 합성)

(1) 공중합체(A-1)의 합성

실시에 1과 같이 하여 중합반응기에 DMF 210g, GMA 50g (0.35몰), 폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트(PEGM A) 5.0g(0.12몰), HEMA 3.0g(0.02몰), 및 AIBN 1.5g을 첨가하여, 중합반응을 하였다. 이어서 실시에 1과 같이 하여 브롬화리튬을 속매로 하여 이산화탄소를 불어넣어, 고리형상 카보네이트화 반응을 하였다. 석출, 여과 및 건조하여, 담황색의 중합체를 얻었다. 이 히드록실기를 갖는 CCMA-PEGMA-HEMA 공중합체를 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체-3」으로 한다. 해당 중합체-3의 고리형상 카보네이트기 및 에테르기에 대하여 50~80 몰%의 LiClO₄를 가하여 본 발명의 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 10⁻⁴ ~ 10⁻⁵ S/cm 이었다.

(2) 공중합체(A-2)의 합성

실시에 1의 순서에 준하여, 중합반응기에 실시에 1과 같이 하여 얻어진 CCPMA 65.1g(0.35몰)을 포함하는 EGDB 용액 130.2g, DMF 144.9g, PEGMA 51g, HEMA 3.0g 및 AIBN 1.5g을 첨가하여, 중합반응을 하여, 석출, 여과 및 건조하여, 히드록실기를 갖는 CCMA-PEGMA-HEMA 공중합체를 얻었다. 얻어진 CCMA-PEGMA-HEMA 공중합체에 상기 (1)과 같이 하여 LiClO₄를 가하여 본 발명의 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 10⁻⁴ ~ 10⁻⁵ S/cm를 나타내었다. 얻어진 CCMA-PEGMA-HEMA 공중합체는, 후술하는 실시예에 있어서, 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체-3」에 사용되어, 같은 결과를 얻을 수 있었다.

[실시에 4] (활성에) (고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체-4의 합성)

(1) 공중합체(A-1)의 합성

실시에 1과 같이 하여 중합반응기에 DMF 210g, GMA 70g (0.49몰), 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트(MPEGMA) 30g(0.11몰) 및 AIBN 1.5g을 첨가하여, 중합반응을 하였다. 이어서 실시에 1과 같이 하여 브롬화리튬을 속매로 하여 이산화탄소를 불어넣어, 고리형상 카보네이트화 반응을 하였다. 석출, 여과 및 건조하여, 담황색의 중합체를 얻었다. 이 CCMA-MPEGMA 공중합체를 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체-4」로 한다. 해당 중합체-4의 고리형상 카보네이트기 및 에테르기에 대하여 50~80 몰%의 LiClO₄를 가하여 본 발명의 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 10⁻⁴ ~ 10⁻⁵ S/cm 이었다.

(2) 공중합체(A-2)의 합성

실시에 1과 같이, 중합반응기에 실시에 1과 같이 하여 얻어진 CCPMA 91.1g(0.49몰)을 포함하는 ECDB용액 182.2g, DMF 118.9g, MPEGMA 30g 및 AIBN 1.5g을 첨가하여, 중합반응을 하여, 석출, 여과 및 건조하여, CCMA-MPEGMA 공중합체를 얻었다. 얻어진 CCMA-MPEGMA 공중합체에 상기 (1)과 같이 하여 LiClO₄를 가하여 본 발명의 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 10⁻⁴ ~ 10⁻⁵ S/cm를 나타내었다. 얻어진 CCMA-MPEGMA 공중합체는, 후술실시예에 있어서, 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체-4」와 같이 사용되어, 같은 결과를 얻을 수 있었다.

[실시 예 5] (합성 예) (고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체-5의 합성)

(1) 공중합체(A-1)의 합성

실시에 1과 같이 하여 중합반응용기에 DMF 240g, GMA 18g(0.13몰), 부틸아크릴레이트(BA) 42g(0.33몰), HEMA 1.4g(0.01몰), 및 AIBN 1.0g을 첨가하여, 중합반응을 하였다. 이어서 실시에 1과 같이 하여 브롬화리튬을 촉매로 하여 이산화탄소를 불어넣어, 고리형상 카보네이트화 반응을 하였다. 석출, 여파 및 건조하여, 담황색의 중합체를 얻었다. 이 히드록실기를 갖는 CCMA-BA-HEMA 공중합체를 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체-5」로 한다. 해당 중합체-5의 고리형상 카보네이트기에 대하여 50~80 몰%의 LiClO₄를 가하여 본 발명의 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 10⁻⁵ ~ 10⁻⁶ S/cm 이었다.

(2) 공중합체(A-2)의 합성

실시에 1의 순서에 준하여, 중합반응용기에 DMF 24.2g(0.13몰)을 포함하는 EGDB 용액 48.4g, DMF 191.6g, BA 42g, HEMA 1.4g 및 AIBN 1.0g을 첨가하여, 중합반응을 하여, 석출, 여파 및 건조하여, 히드록실기를 갖는 CCMA-BA-HEMA 공중합체를 얻었다. 얻어진 CCMA-BA-HEMA 공중합체에 상기 (1)과 같이 하여 LiClO₄를 가하여 본 발명의 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 10⁻⁴ ~ 10⁻⁵ S/cm을 나타내었다. 얻어진 CCMA-BA-HEMA 공중합체는, 후술하는 실시 예에 있어서, 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체-5」와 같이 사용되어, 같은 결과를 얻을 수 있었다.

[실시 예 6] (합성 예) (고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체-6의 합성)

(1) 공중합체(A-1)의 합성

실시에 1과 같이 하여 중합반응용기에 DMF 240g, GMA 30g(0.21몰), 2-에틸헥실아크릴레이트(EHA) 30g(0.17몰) 및 AIBN 1.0g을 첨가하여, 중합반응을 하였다. 이어서 실시에 1과 같이 하여 브롬화리튬을 촉매로 하여 이산화탄소를 불어넣어, 고리형상 카보네이트화 반응을 하였다. 석출, 여파 및 건조하여, 담황색의 중합체를 얻었다. 이 CCMA-EHA 공중합체를 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체-6」으로 한다. 해당 중합체-6의 고리형상 카보네이트기에 대하여 50~80 몰%의 LiClO₄를 가하여 본 발명의 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 10⁻⁵ ~ 10⁻⁶ S/cm 이었다.

(2) 공중합체(A-2)의 합성

실시에 1의 순서에 준하여, 중합반응용기에 실시에 1과 같이 하여 얻어진 CCPMA 39.1g(0.21몰)을 포함하는 EGDB 용액 78.2g, DMF 200.9g, EHA 30g 및 AIBN 1.0g을 첨가하여, 중합반응을 하여, 석출, 여파 및 건조하여, CCMA-E HA 공중합체를 얻었다. 얻어진 CCMA-EHA 공중합체에 상기 (1)과 같이 하여 LiClO₄를 가하여 본 발명의 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 10⁻⁴ ~ 10⁻⁵ S/cm을 나타내었다. 얻어진 CCMA-EHA 공중합체는, 후술하는 실시 예에 있어서, 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체-6」와 같이 사용되어, 같은 결과를 얻을 수 있었다.

[실시 예 7] (합성 예) (고리형상 카보네이트기를 함유하는 올리고머-1의 합성)

실시에 1의 순서에 준하여, 반응용기에 DMF 150g, 펜타에리스리톨-폴리(글리 시딜에테르) (에폭시당량 : 229) 150g 및 브롬화리튬 5.69g를 첨가하여, 실시에 1과 같이 하여 이산화탄소를 불어넣어, 고리형상 카보네이트화 반응을 하였다. 반응의 종점은 제이홉수 스페트로프로토로미터로 확인하였다. DMF를 감압에서 쓰인 것을 제거하여, 담황색의 액체형상을 얻었다. 이 펜타에리스리톨-폴리(고리형상 카보네이트프로필에테르)는 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 올리고머-1」로 한다. 이 올리고머-1은 고리형상 카보네이트기에 대하여 50~80 몰%의 LiClO₄를 가하여 본 발명의 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 10⁻² ~ 10⁻³ S/cm 이었다.

[실시 예 8] (합성 예) (고리형상 카보네이트기를 함유하는 올리고머-2의 합성)

실시에 1의 순서에 준하여, 반응용기에 DMF 150g, 폴리글리세린폴리(글리시딜 에테르)(에폭시당량 : 183) 150g 및 브롬화리튬 7.12g를 첨가하여, 실시에 1과 같이 하여 이산화탄소를 불어넣어, 고리형상 카보네이트화 반응을 하였다. DMF를 감압으로 하여 쓰인 것을 제거하여, 담황색의 액체형상을 얻었다. 이 폴리글리세린-폴리(고리형상 카보네이트프로필에테르)는 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 올리고머-2」로 한다. 해당 올리고머-2의 고리형상 카보네이트기에 대하여 50~80 몰%의 LiClO₄를 가하여 본 발명의 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 10⁻² ~ 10⁻³ S/cm 이었다.

[실시 예 9] (합성 예) (고리형상 카보네이트기를 함유하는 올리고머-3의 합성)

실시 예 1의 순서에 준하여, 반응 용기에 DMF 150g, 폴리에틸렌글리콜을 글리시딜에테르(에폭시당량 : 185) 150g 및 브롬화리튬 5.69g를 첨가하여, 실시 예 1과 같이 하여 이산화탄소를 불어넣어, 고리형상 카보네이트화 반응을 하였다. DMF를 감압하여 쌓인 것을 제거하여, 담황색의 액체형상물을 얻었다. 이 폴리에틸렌글리콜-디(고리형상 카보네이트프로필에네르)를 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 올리고머-3」으로 한다. 해당 올리고머-3의 고리형상 카보네이트기초로 대하여 50~80 몰%의 LiClO₄를 가하여 본 발명의 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 10⁻² ~ 10⁻³ S/cm 이었다.

[실시 예 10] (합성 예) (고리형상 카보네이트기를 함유하는 올리고머-4의 합성)

실시 예 1의 순서에 준하여, 반응 용기에 DMF 150g, 트리메티플로포암풀리글리시딜에테르(에폭시당량 : 140) 150g 및 브롬화리튬 5.69g를 첨가하여, 실시 예 1과 같이 하여 이산화탄소를 불어넣어, 고리형상 카보네이트화 반응을 하였다. 반응의 중점은 치외흡수 스펙트럼으로 확인하였다. DMF를 감압으로 하여 쌓인 것을 제거하여, 담황색의 액체형상물을 얻었다. 이 트리메티플로포(고리형상 카보네이트프로필에네르)를 「고리형상 카보네이트기(프로필에네르)」로 한다. 해당 올리고머-4의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 올리고머-4」로 한다. 해당 올리고머-4의 고리형상 카보네이트기에 대하여 50~80 몰%의 LiClO₄를 가하여 본 발명의 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 10⁻² ~ 10⁻³ S/cm 이었다.

[실시 예 11] (합성 예) (고리형상 카보네이트기를 함유하는 올리고머-5의 합성)

실시 예 1의 순서에 준하여, 반응 용기에 DMF 150g, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르(에폭시당량 : 138) 150g 및 브롬화리튬 7.12g를 첨가하여, 실시 예 1과 같이 하여 이산화탄소를 불어넣어, 고리형상 카보네이트화 반응을 하였다. DMF를 감압으로써 쌓인 것을 제거하여, 담황색의 액체형상물을 얻었다. 이 네오펜틸글리콜-폴리(고리형상 카보네이트프로필에네르)를 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 올리고머-5」로 한다. 이 올리고머-5의 고리형상 카보네이트기기에 대하여 50~80 몰%의 LiClO₄를 가하여 본 발명의 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 10⁻² ~ 10⁻³ S/cm 이었다.

[실시 예 12] (합성 예) (고리형상 카보네이트기를 함유하는 올리고머-6의 합성)

실시 예 1의 순서에 준하여, 반응 용기에 DMF 150g, 디글리시딜네프탈레이트(에폭시당량: 147) 150g 및 브롬화리튬 5.69g를 첨가하여, 실시 예 1과 같이 하여 이산화탄소를 불어넣어, 고리형상 카보네이트화반응을 하였다. DMF를 감압으로 쌓인 것을 제거하여, 담황색의 고형물을 얻었다. 이 디(고리형상 카보네이트 프로필)네프탈레이트를 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 올리고머-6」으로 한다. 해당 올리고머-6의 고리형상 카보네이트기기에 대하여 50~80 몰%의 LiClO₄를 가하여 본 발명의 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 10⁻² ~ 10⁻³ S/cm 이었다.

[실시 예 13] (합성 예) (고리형상 카보네이트기를 함유하는 용제-1의 합성)

실시 예 1의 순서에 준하여, 반응 용기에 DMF 150g, 2-에틸헥실글리시딜에테르(에폭시당량: 187) 150g 및 브롬화리튬 5.69g를 첨가하여, 실시 예 1과 같이 하여 이산화탄소를 불어넣어, 고리형상 카보네이트화 반응을 하였다. DMF를 감압으로써 쌓인 것을 제거하여, 담황색의 액체형상물을 얻었다. 이 2-에틸헥실-고리형상 카보네이트프로필에네르를 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 용제-1」로 한다. 해당 용제-1의 고리형상 카보네이트기기에 대하여 50~80 몰%의 LiClO₄를 가하여 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 10⁻² ~ 10⁻³ S/cm 이었다.

[실시 예 14 ~ 21] (고체형상박 조제용의 전해질조성물의 용액의 조제)

상기한 실시 예 1~6에서 얻어진 고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체, 실시 예 12에서 얻어진 고리형상 카보네이트기를 함유하는 고형올리고미, 가교체 및 두기전해질을 표 1에 나타내도록 비합하여, 고체형상박의 조제에 사용하는 전해질조성물의 용액을 조제하였다. 얻어진 용액을 각각 「용액 1」 ~ 「용액 8」로 한다. 또 표 1~4에 있어서의 배합량은 「부」이다.

표 1

전해질 조성물의 용액을 조제하기 위해 사용한 재료	실시예							
	14	15	16	17	18	19	20	21
	용액							
-1	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8
-2	20.0	-	5.0	-	-	-	-	-
-3	-	-	13.2	-	-	-	15.0	-
-4	-	-	-	20.0	-	-	-	15.0
-5	-	-	-	-	15.0	-	-	-
-6	-	-	-	-	-	20.0	-	-
고리형상 카보네이트기 합유 중합체	-8	-	-	-	-	-	4.1	5.0
TMP3HDI	-	1.2	2.4	-	6.0	-	1.2	-
LiClO ₄ 조산에틸용액(m)	50	50	50	50	50	50	50	50

표 1 및 하기의 표 2~표 4에 있어서, 재료를 나타내는 기호 「TMP3HDI」는 가교제인 트리메티글로판과 헥사메틸렌디아소사이네이트와의 몰비로 1:3 반응생성물의 75% 초산에틸용액을 나타내고, 「LiClO₄ 초산에틸용액」은 초산에틸에 LiClO₄를 1mol/L의 농도에 용해시킨 용액을 나타낸다.

[실시예 22~45] (습윤형상막 조제용의 전해질조성물의 용액의 조제)

마찬가지로 표 2에 나타내는 바와 같이 대응하는 각 성분을 배합하여, 습윤형상막의 조제에 사용하는 전해질조성물의 용액을 조제하였다. 얻어진 용액을 각각 「용액-9」 ~ 「용액-16」으로 한다.

표 2

전해질 조성물의 용액을 조제하기 위해 사용한 재료	실시예							
	22	23	24	25	26	27	28	29
	용액							
-9	-9	-10	-11	-12	-13	-14	-15	-16
-1	5.0	-	-	-	-	-	-	-
-2	-	5.0	-	-	-	-	-	-
-3	-	-	15.0	-	-	-	5.0	-
-4	-	-	-	15.0	-	-	-	5.0
-5	-	-	-	-	10.0	-	-	-
-6	-	-	-	-	-	10.0	-	-
고리형상 카보네이트기 합유 중합체	-1	15.0	-	-	-	-	-	-
-2	-	14.1	-	-	-	-	-	-
-3	-	-	3.2	-	-	-	-	-
-4	-	-	-	5.0	-	-	-	-
-5	-	-	-	-	5.5	-	-	-
-6	-	-	-	-	-	-	4.1	5.0
고리형상 카보네이트 용제	-1	-	-	-	-	10.0	10.0	10.0
TMP3HDI	-	1.2	2.4	-	6.0	-	1.2	-
LiClO ₄ 조산에틸용액(m)	50	50	50	50	50	50	50	50

마찬가지로 표 3에 나타내는 바와 같이 대응하는 각 성분을 배합하여, 습윤형상막의 조제에 사용하는 전해질조성물의 용액을 조제하였다. 얻어진 용액을 각각 「용액-17」 ~ 「용액-24」로 한다.

표 3

		실시예							
		30	31	32	33	34	35	36	37
전해질 조성물의 용액을 조제하기 위해 사용한 재료		용액							
-17	-18	-19	-20	-21	-22	-23	-24		
-1	20.0	-	-	-	-	-	-	-	
-2	-	19.1	-	-	-	-	-	-	
고리형상	-3	-	-	18.2	-	-	-	-	
카보네이트기	-4	-	-	-	20.0	-	5.0	-	
합유 훌리고이	-5	-	-	-	-	10.5	5.0	10.0	-
	-6	-	-	-	-	-	-	5.0	10.0
고리형상	-1	-	-	-	-	5.0	10.0	4.1	10.0
카보네이트기									
합유 충제									
TMP3HDI	-	1.2	2.4	-	6.0	-	1.2	-	
LiClO ₄ 조산에틸용액(mM)	50	50	50	50	50	50	50	50	

마찬가지로 표 4에 나타내는 바와 같이 대응하는 각 성분을 배합하여, 습윤 형상막의 조제에 사용하는 전해질조성을 용액을 조제하였다. 일어진 용액을 각각 「용액-25」 ~ 「용액-32」로 한다.

표 4

		실시예							
		38	39	40	41	42	43	44	45
전해질 조성물의 용액을 조제하기 위해 사용한 재료		용액							
-25	-26	-27	-28	-29	-30	-31	-32		
-1	20.0	5.0	-	-	-	-	-	-	
고리형상	-2	-	-	5.0	-	-	-	-	
카보네이트기	-3	-	-	-	15.0	-	-	-	
합유 중합체	-4	-	-	-	-	15.0	-	-	
	-5	-	-	-	-	-	10.0	-	
	-6	-	-	-	-	-	-	10.0	-
고리형상	-1	-	15.0	-	-	-	-	-	
카보네이트기	-2	-	-	14.1	-	-	-	-	
합유 훌리고이	-3	-	-	-	3.2	-	-	-	
	-4	-	-	-	-	5.0	-	-	
	-5	-	-	-	-	-	5.5	-	10.0
	-6	-	-	-	-	-	-	-	5.0
고리형상 카보네이트	-1	-	-	-	-	-	-	10.0	4.1
용제									
TMP3HDI	-	-	1.2	2.4	-	6.0	-	-	1.2
LiClO ₄ EC/PC/EA 용액(mM)	50	50	50	50	50	50	50	50	
EA(mM)	50	50	50	50	50	50	50	50	

표 4에 있어서 「LiClO₄ EC/PC/EA 용액」은 에틸렌카보네이트/프로필렌카보네이트/초산에틸혼합용매(질량비 10 : 10 : 80)에 LiClO₄ 를 2M/L의 농도에 용해시킨 용액이고, EA는 초산에틸을 나타낸다.

[실시예 46] (고체형상막 1~8의 조제)

실시예 14~21에서 일어진 「용액-1」 ~ 「용액-8」을 도포액으로 하여, 각각 폴리프로필렌수지를 코트하여 이루어지는 이형지상에 나이프코터로 건조막두께가 약 60μm가 균일한 두께로 도포하여, 열풍건조하여, 박리하여 8종의 고체형상막을 작성하였다. 이들을 각각 「고체형상막 1」 ~ 「고체형상막-8」로 한다.

[실시예 47] (습윤형상막 1~24의 조제)

실시예 46과 같이 하여, 실시예 22~45에서 일어진 「용액-9」 ~ 「용액-32」를 도포액으로 하여, 각각 폴리프로필렌수지를 코트하여 이루어지는 이형지상에 나이프코터로 건조막두께가 약 60μm가 균일한 두께에 도포하여, 열풍건조하여, 박리하여 24종의 습윤형상막을 작성하였다. 이들을 각각 「습윤형상막-1」 ~ 「습윤형상막-24」로 한다.

[실시 예 48] (합침다공성필름으로서의 고체형상막 9~16의 조제)

실시예 14~21에서 얻어진 「용액-1」 ~ 「용액 18」의 각각의 안에 다공성 폴리프로필렌필름을 침지하였다. 합침된 다공성 폴리프로필렌필름을 압착틀러로 짜서, 열풍건조하여, 고체형상막을 작성하였다. 이들을 각각 「고체형상막 1」 ~ 「고체형상막 16」으로 한다.

[실시 예 49] (합침다공성필름으로서의 습윤형상막 25~48의 조제)

실시예 48과 같이 하여, 실시예 22~45에서 얻어진 「용액-9」 ~ 「용액-32」의 각각의 안에 다공성 폴리프로필렌필름을 침지하였다. 합침된 다공성 폴리프로필렌필름을 압착틀러로 짜서, 열풍건조하여, 습윤형상막을 작성하였다. 이들을 각각 「습윤형상막 25」 ~ 「습윤형상막 48」로 한다.

[실시 예 50] (부직포를 형상유지재로 하는 고체형상막 17~24의 조제)

실시예 14~21에서 얻어진 「용액 1」 ~ 「용액-8」의 각각의 안에 폴리프로필렌부직포(두께 : 80μm, 눈어털량 : 4 5g/m²)를 침지하였다. 합침된 폴리프로필렌부직포를 압착틀러로 짜서, 열풍건조하여, 고체형상막을 작성하였다. 이를을 각각 「고체형상막 17」 ~ 「고체형상막 24」로 한다.

[실시 예 51] (부직포를 형상유지재로 하는 습윤형상막 49~72의 조제)

실시예 50과 같이 하여, 실시예 22~45에서 얻어진 「용액-9」 ~ 「용액-32」의 각각의 안에 폴리프로필렌 부직포(두께 : 80μm, 눈어털량 : 45g/m²)를 침지하였다. 합침된 폴리프로필렌부직포를 압착틀러로 짜서, 열풍건조하여, 습윤형상막을 작성하였다. 이들을 각각 「습윤형상막 49」 ~ 「습윤형상막 72」로 한다.

[실시 예 52] (합침된 고체형상의 전해질조성물로 이루어지는 양전극-1~8의 조제)

통상의 방법에 의해, 양극전극활물질(코발트산리튬), 도전체(아세틸렌블랙) 및 결착제(폴리불화비닐리랜)로 이루어지는 합성을 양극전극집전체인 알루미늄박에 도포 및 진조하고, 프레스하여 건조합제의 두께가 0.1mm의 양극전극활물질시트를 준비하였다. 이어서, 실시예 14~21에서 얻어진 「용액 1」 ~ 「용액-8」의 각각의 안에 상기에서 얻어진 양극전극활물질시트를 침지하였다. 합침된 양극전극활물질시트를 열풍건조하여, 합침된 고체형상의 전해질조성물로 이루어지는 양극전극을 작성하였다. 이들을 각각 「고체형상 합침양전극-1」 ~ 「고체형상 합침양전극-8」로 한다.

[실시 예 53] (합침된 습윤형상의 전해질조성물로 이루어지는 양전극-1~8의 조제)

실시예 52와 같이 하여, 실시예 22~45에서 얻어진 「용액-9」 ~ 「용액-32」의 각각의 안에 실시예 52에서 얻어진 것과 같은 양극전극활물질시트를 침지하였다. 합침된 양극전극활물질시트를 열풍건조하여, 합침된 습기가 많은 형상의 전해질조성물로 이루어지는 양극전극을 작성하였다. 이들을 각각 「습윤형상 합침양전극-1」 ~ 「습윤형상 합침양전극-8」로 한다.

[실시 예 54] (습윤형상막의 조제)

상기 실시예 46, 48, 50에 있어서 각각 얻어진 「고체형상막」을 에틸렌카보네이트-프로필렌 카보네이트 혼합용매(질량비 50 : 50)중에 침지시키는 것에 따라 습윤형상막을 얻었다.

[실시 예 55] (합침된 습윤형상 전해질조성물로 이루어지는 양전극의 조제)

상기 실시예 52에 있어서 얻어진 「고체형상 전해질조성물」을 합침한 양전극」을 에틸렌카보네이트-프로필렌 카보네이트 혼합용매(질량비 50 : 50)중에 침지시켜 합침된 습윤형상 전해질조성물로 이루어지는 양전극을 얻었다.

[실시 예 56] (리튬이온 2차전지의 조제)

봉상의 방법에 의해서 얻어진 양전극과 음전극의 사이에 상기의 실시예 46에 있어서 얻어진 「고체형상막-1」을 끼워, 전해질소전지층을 형성하였다. 이 전해질소전지층을 롤케이트형상으로 구부려 적층 소전지유니트를 형성하였다. 이 경우, 또한 다공성 폴리프로필렌필름을 끼워더라도 좋다. 이와 같이 하여 얻은 적층 소전지유니트를 알루미늄 라미네이트필름으로 덮고, 사방을 밀용착에 의해 풍하여, 리튬이온 2차전지를 조제하였다. 해당 리튬이온 2차전자는 경량화, 박형화 및 안전성의 향상이 달성되어, 개량된 이온전도성을 갖고, 2차전지로서 뛰어난 성능을 나타내는 것이었다. 마찬가지로 하여 실시예 46, 48, 50에 있어서 얻어진 「고체형상막-2~24」, 실시예 47, 49, 51에 있어서 얻어진 「습윤형상막-1~72」, 및 실시예 54에 있어서 얻어진 습윤형상막으로부터 리튬이온 2차전지를 조제하였다.

들의 리듬이온 2차전지도 경량화, 박형화 및 안전성의 향상이 달성되어, 개량된 이온전도성을 갖고, 2차전지로서 뛰어난 성능을 나타내는 것이었다.

[실시 예 57] (리튬이온 2차전지의 조제)

실시 예 52에서 얻어진 「합침된 고체형상 전해질조성물로 이루어지는 양전극-1~8」, 실시 예 53에서 얻어진 「합침된 습윤형상 전해질조성물로 이루어지는 양극전극-1~8」, 및 실시 예 55에서 얻어진 합침된 습윤형상 전해질조성물로 이루어지는 양극전극을 사용한 것 이외는 실시 예 56과 같이 하여 리튬이온 2차전지를 조제하였다. 해당 리튬이온 2차전지도 경량화, 박형화 및 안전성의 향상이 달성되어, 개량된 이온전도성을 갖고, 이차전지로서 뛰어난 성능을 나타내는 것이었다.

[실시 예 58] (전기 2중층 캐페시터의 조제)

전기 2중층 캐페시터 제조의 상법에 따라서, 도전층으로서 상기의 실시 예 46에서 얻어진 「고체형상막-1」을 사용하고, 또한 다공성 폴리프로필렌필름을 기워서, 얻어진 다층체를 두루 감았다. 이와 같이 하여 형성한 다층전해질유니드를 앞두미늄 라비네이트필름으로 뒤집고, 사방을 열용각에 의해 봉하여, 전기 2중층 캐페시터를 조제하였다. 상기 전기 2중층 캐페시터는 경량화, 박형화 및 안전성의 향상이 달성되어, 개량된 이온전도성을 갖고, 전기 2중층 캐페시터로서 뛰어난 성능을 나타내는 것이었다.

또한, 실시 예 46~51 및 54에서 얻어진 다른 고체형상막 및 습윤형상막을 각각 사용하여 같은 방법으로 전기 2중층 캐페시터를 조제하였다. 또한 상기 실시 예 1~13의 전해질조성물을 함침한 양전극활물질시트를 각각 사용하여, 마찬가지로 하여 전기 2중층 캐페시터를 조제하였다. 이들의 전기 2중층 캐페시터도 경량화, 박형화 및 안전성의 향상이 달성되어, 개량된 이온전도성을 갖고, 전기 2중층 캐페시터로서 뛰어난 성능을 나타내는 것이었다.

발명의 효과

이상과 같이, 본 발명에 의하면, (공)중합체 및 울리고머는, 각각 무해하고 또한 염기인 이산화탄소를 사용하여 용이하게 또한 경량적으로 고리형상 카보네이트기를 도입할 수가 있다. 이들의 (공)중합체 및 울리고머는, 유기용제계 이온전도체계에 가까운 이온전도성을 갖고 있고, 이것들의 재료로 이루어지는 전해질조성물, 해당 조성물로 이루어지는 막, 및 그것들을 사용한 전지 혹은 캐페시터를 경제적으로 제공할 수가 있다.

(57) 청구의 범위

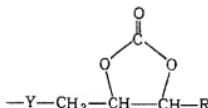
청구항 1.

고분자성분(A) 및 /또는 울리고머성분(B)과 전해질성분(C)을 함유하는, 전지 혹은 전기 2중층 캐페시터용 전해질조성물에 있어서,

상기 고분자성분(A)이, 적어도 1개의 에폭시기를 함유하는 (공)중합체에 이산화탄소를 반응시키는 것에 의하여 얻어진 하기 식(1)으로 나타나는 적어도 1개의 고리형상 카보네이트기를 즉체로서 함유하는 (공)중합체(A-1) 및 /또는 적어도 1개의 에폭시기를 함유하는 단량체에 이산화탄소를 반응시키는 것에 의하여 얻어진 적어도 1개의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 단량체(공)중합시켜 얻어진 하기 식(1)으로 나타나는 적어도 1개의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 (공)중합체(A-2)로서,

상기 울리고머성분(B)이, 분자중에 2개 이상의 에폭시기를 함유하는 울리고머에 이산화탄소를 반응시키는 것에 의하여 얻어진 분자중에 2개 이상의 하기 식(1)으로 나타나는 고리형상 카보네이트기를 함유하는 울리고머인 것을 특징으로 하는 전해질조성물.

식(1)



(상기 식중의 Y는, 상기의 대응하는 (공)중합체(A-1) 또는 (A-2) 또는 올리고머의 주쇄에 대한 연결기이고, R은, 수소원자 또는 탄소수1~3의 알킬기를 나타낸다.)

청구항 2.

제 1 항에 있어서, (공)중합체(A-1)가, 하기 식(2)로 나타내는 반복단위를 적어도 1개 갖는 (공)중합체에, 이산화탄소를 반응시키는 것에 의하여 얻어진 (공)중합체이며, (공)중합체(A-2)는, 하기 식(3)으로 나타내는 단량체에, 이산화탄소를 반응시키는 것에 의하여 얻어진 단량체의(공)중합체인 전해질조성물.

식(2) 식(3)



(상기 식 중의 X_1 는 α,β -불포화카르본산의 중합잔기, X_2 는 α,β -불포화카르본산의 반응잔기를, Y는 연결기를, R은 수소원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타낸다.)

청구항 3.

제 2 항에 있어서, α,β -불포화카르본산이, 각각 아크릴산, 메타크릴산, 크로뮴산, 말데인산, 푸마르산 및 이타콘산으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종류의 α,β -불포화카르본산인 전해질조성물.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 적어도 1개의 에폭시기를 함유하는 (공)중합체가, 글리시딜메타크릴레이트의 단독중합체, 또는 글리시딜메타크릴레이트와 다른 단량체와의 공중합체인 전해질조성물.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 고분자성분(A)이, 비가교(공)중합체 및 /또는 가교(공)중합체인 전해질조성물.

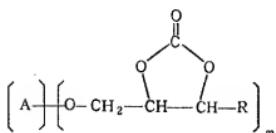
청구항 6.

제 1 항에 있어서, 분자중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 올리고머가, 다가(가수 2~10) 알콜, 폴리(중합도 2~22) 알킬렌(알킬렌기의 탄소수 3~6)글리콜, 폴리(중합도 2~10) 폐놀 및 폴리(가수2~4)카르복실산으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 폴리에폭시드인 전해질조성물.

청구항 7.

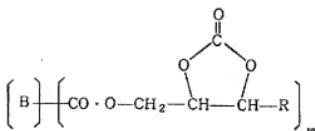
제 1 항에 있어서, 상기 올리고머성분(B)이, 하기 식(5)~(7)중 어느 하나로 나타나는 화합물인 전해질조성물.

식(5)



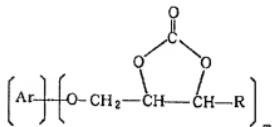
(식중의 A는 다가알콜 또는 글리콜의 잔기를 나타내고, m은 2 이상 또한 다가알콜 또는 글리콜의 수산기의 수 이하인 수치를 나타낸다. R은 수소원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타낸다.)

식(6)



(식중의 R는 폴리카르본산의 잔기를 나타내고, m은 2 이상 또한 폴리카르본산의 카르복실기의 수 이하인 수치를 나타낸다. R은 수소원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타낸다.)

식(7)



(식중의 Ar은 2개 이상의 수산기를 갖는 방향족화합물의 잔기를 나타내고, m은 2 이상 또한 상기 방향족화합물의 수산기의 수 이하인 수치를 나타낸다. R은 수소원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타낸다.)

청구항 8.

제 1 항에 있어서, 전해질성분(C)이, 리튬이온, 나트륨이온, 칼륨이온, 암모늄이온 및 테트라알킬암모늄이온을 생성하는 화합물로부터 선택된 적어도 1종류의 화합물인 전해질조성물.

청구항 9.

제 8 항에 있어서, 전해질성분(C)이, 브롬화리튬, 옥소화리튬, 티오시안산리튬, 파염소산리튬, 4불화붕산리튬, 6불화인산리튬, 3불화메탄술포산리튬, 리튬비스트리플루오로메탄술포닐아미드, 파염소산테트라에틸암모늄, 4불화붕산테트라에틸암모늄 및 6불화인산테트라에틸암모늄으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종류의 화합물인 전해질조성물.

청구항 10.

제 1 항에 있어서, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 베틸에틸카보네이트, 비닐렌카보네이트, γ-부티롤락론, 디페닐카보네이트 및 분자중에 1개의 고리형상 카보네이트기를 갖는 고분자량 용제로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 유기용매를 더욱 함유하는 전해질조성물.

청구항 11.

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 전해질조성물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 전지 혹은 전기 2중충 캐퍼시터용 전해질막.

청구항 12.

제 11 항에 있어서, 유기용매 및/또는 율리고마성분(B)을 함유하고, 습윤상태인 전지 혹은 전기 2중충 캐퍼시터용 전해질막.

청구항 13.

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서, 적포, 부적포, 적포 및/또는 부적포의 복합포, 및 다공성 폴리울레핀막으로부터 선택되는 적어도 1종의 형상유지재에 의해 형상이 유지되어 있는 전지 혹은 전기 2중충 캐퍼시터용 전해질막.

청구항 14.

제 1 항 내지 제 10 항중 어느 한 항에 기재된 전해질조성물을 장전하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 전지 혹은 전기 2중충 캐퍼시터.

청구항 15.

제 11 항 내지 제 13 항중 어느 한 항에 기재된 전해질막을 장전하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 전지 혹은 전기 2중충 캐퍼시터.

청구항 16.

적어도 1개의 에폭시기를 함유하는 (공)중합체에, 이산화탄소를 반응시키는 것을 특징으로 하는 적어도 1개의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 전해질조성물용 (공)중합체의 제조방법.

청구항 17.

제 16 항에 기재된 방법으로 얻어진 것을 특징으로 하는 적어도 1개의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 전해질조성물용 (공)중합체.

청구항 18.

적어도 1개의 에폭시기를 함유하는 단량체에 이산화탄소를 반응시키는 것에 의하여 얻어진 적어도 1개의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 단량체를 (공)증합시키는 것을 특징으로 하는 적어도 1개의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 전해질조성물용 (공)증합체의 제조방법.

청구항 19.

제 18 항에 기재된 방법으로 얻어진 것을 특징으로 하는 적어도 1개의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 전해질조성물용 (공)증합체.

청구항 20.

분자중에 2개 이상의 에폭시기를 함유하는 올리고미에, 이산화탄소를 반응시키는 것을 특징으로 하는 분자중에 2개 이상의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 전해질조성물용 올리고머의 제조방법.

청구항 21.

제 20 항에 기재된 방법으로 얻어진 것을 특징으로 하는 분자중에 2개 이상의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 전해질조성물용 올리고머.